

509, 331

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. November 2003 (06.11.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/091192 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07C 43/11**, C11D 1/722
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/04335
- (22) Internationales Anmeldedatum:
25. April 2003 (25.04.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102 18 753.3 26. April 2002 (26.04.2002) DE
102 43 363.1 18. September 2002 (18.09.2002) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **RULAND, Alfred** [DE/DE]; Am Weissenacker 3, 69198 Schriesheim (DE). **SCHOLTISSEK, Martin** [DE/DE]; Cuiserystr. 1A, 67157 Wachenheim (DE). **TROPSCH, Jürgen** [DE/DE]; Im Oberen Berg 81, 67354 Römerberg (DE). **BÖHN, Roland** [DE/DE]; Schulstrasse 13, 67136 Fussgönheim (DE). **HACKMANN, Claus** [DE/DE]; Oberer Waldweg 19a, 67281 Kirchheim (DE). **WULFF, Christian** [DE/DE]; Alfred-Delp-Strasse 7, 68163 Mannheim (DE).
- (54) Title: **C₁₀-ALKANOLALKOXYLATE MIXTURES AND THE USE THEREOF**
- (54) Bezeichnung: **C₁₀-ALKANOLALKOXYLAT-GEMISCHE UND IHRE VERWENDUNG**
- (57) Abstract: The alkoxylate mixtures contain alkoxylates of general formula (I): C₅H₁₁CH(C₃H₇)CH₂O(A)_n(B)_mH, wherein: A represents ethyleneoxy; B represents C₃₋₁₀-alkyleneoxy or mixtures thereof, whereby groups (A) and (B) can exist in a statistically distributed or alternating form or in the form of two or more blocks arranged in any order; n represents a number ranging from 0 to 30; m represents a number ranging from 0 to 20, and; n + m is equal to at least 1. The mixture contains 70 to 99 wt. % of alkoxylates A1 in which C₅H₁₁ represents n-C₅H₁₁, and contains 1 to 30 wt. % of alkoxylates A2 in which C₅H₁₁ represents C₂H₅CH(CH₃)CH₂ and/or CH₃CH(CH₃)CH₂CH₂.
- (57) Zusammenfassung: Die Alkoxylat-Gemische enthalten Alkoxylate der allgemeinen Formel : C₅H₁₁CH(C₃H₇)CH₂O(A)_n(B)_mH mit der Bedeutung A Ethylenoxy B C₃₋₁₀-Alkylenoxy oder Gemische davon, wobei Gruppen (A) und (B) statistisch verteilt, alternierend oder in Form zweier oder mehrerer Blöcke in beliebiger Reihenfolge vorliegen können, n Zahl von 0 bis 30, m Zahl von 0 bis 20, n + m mindestens 1, wobei 70 bis 99 Gew.-% Alkoxylate A1, in denen C₅H₁₁ die Bedeutung n-C₅H₁₁ hat, und 1 bis 30 Gew.-% Alkoxylate A2, in denen C₅H₁₁ die Bedeutung C₂H₅CH(CH₃)CH₂ und/oder CH₃CH(CH₃)CH₂CH₂ hat, im Gemisch vorliegen.
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 03/091192 A1

C₁₀-Alkanolalkoxylat-Gemische und ihre Verwendung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von C₁₀-Alkanolalkoxylat-Gemischen, derartige C₁₀-Alkanolalkoxylat-Gemische und Verfahren zu ihrer Herstellung.

10 Alkoxyate von aliphatischen Alkoholen werden in großem Umfang als Tenside, Emulgatoren oder Schaumdämpfer eingesetzt. Die Benetzungs- und Emulgatoreigenschaften hängen dabei stark von der Art des Alkohols und der Art und Menge der Alkoxid-Addukte ab.

15 WO 94/11331 betrifft die Verwendung von Alkoxyaten von 2-Propylheptanol in Detergenzzusammensetzungen zur Entfettung harter Oberflächen. Die Alkoxyate weisen 2 bis 16 Alkylenoxid-Gruppen auf. Vorzugsweise liegt der überwiegende Teil der Alkylenoxid-Gruppen in Form von Ethylenoxid vor. Gemäß der Beispiele werden ausschließlich ethoxylierte Alkohole eingesetzt. Es ist ferner beschrieben, dass die Alkohole zunächst mit Ethylenoxid und sodann mit Propylenoxid umgesetzt werden
20 können. Für derartige Alkoxyate sind jedoch keine Beispiele oder Eigenschaften angegeben. Es wird ausgeführt, dass die beschriebenen Alkoxyate eine gute Detergenz- und Benetzungswirkung zeigen, verbunden mit einem geringen Schäumen. Zudem wird angegeben, dass die Alkoxyate einen erwünschten Verdickungseffekt in Formulierungen haben.

25

WO 94/11330 betrifft Alkoxyate von 2-Propylheptanol und deren Verwendung. In den Alkoxyaten liegt 2-Propylheptanol, zunächst mit 1 bis 6 mol Propylenoxid und sodann mit 1 bis 10 mol Ethylenoxid umgesetzt, vor. Gemäß den Beispielen wird ein zunächst mit 4 mol Propylenoxid und sodann mit 6 mol Ethylenoxid umgesetztes 2-Propylheptanol
30 eingesetzt. Es wird angegeben, dass die Alkylenoxidaddukte ein verbessertes Verhältnis von Schaumverhalten zu Detergenzwirkung zeigen. Ferner ist angegeben, dass die

Alkoxylate ein gutes Benetzungsverhalten zeigen. Sie werden in Detergenzzusammensetzungen zur Reinigung von Textilmaterialien eingesetzt.

US 2,508,036 betrifft die Verwendung von 2-n-Propylheptanoethoxilaten, die 5 bis 15 mol Ethylenoxid enthalten, als Netzmittel in wässrigen Lösungen. Es ist beschrieben, dass die Produkte als Tenside in Waschmitteln eingesetzt werden können. Verfahren zur Alkoxylierung von 2-Propylheptanol sind prinzipiell aus dem Stand der Technik bekannt. In der WO 01/04183 wird beispielsweise ein Verfahren zur Ethoxylierung von hydroxyfunktionellen Starterverbindungen beschrieben, das in Gegenwart einer Doppelmetallcyanid-Verbindung als Katalysator durchgeführt wird.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Alkanolalkoxylaten, die als Emulgator, Schaumregulierer und als Netzmittel für harte Oberflächen geeignet sind. Die Alkoxylate sollen insbesondere ein gutes Emulgierverhalten und einen geringen Kontaktwinkel auf harten Oberflächen bei der Anwendung zeigen. Ferner sollen sie die Grenzflächenspannung in flüssigen Systemen vermindern. Die Alkoxylate sollen allgemein ein vorteilhaftes Eigenschaftsspektrum bei der Verwendung als Emulgator, Schaumregulierer oder als Netzmittel zeigen. Des weiteren sollte die Menge an Restalkohol reduziert werden, um Geruchsbeeinträchtigungen zu vermeiden.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Alkoxylat-Gemische, enthaltend Alkoxylate der allgemeinen Formel (I)



mit der Bedeutung

A Ethylenoxy

B C₃₋₁₀-Alkylenoxy, vorzugsweise Propylenoxy, Butylenoxy, Pentylenoxy oder Gemische davon,

wobei Gruppen A und B statistisch verteilt, alternierend oder in Form zweier oder mehrerer Blöcke in beliebiger Reihenfolge vorliegen können,

n Zahl von 0 bis 30,

5

m Zahl von 0 bis 20

n + m mindestens 1

10 wobei

70 bis 99 Gew.-% Alkoxylate A1, in denen C_5H_{11} die Bedeutung $n-C_5H_{11}$ hat, und

1 bis 30 Gew.-% Alkoxylate A2, in denen C_5H_{11} die Bedeutung $C_2H_5CH(CH_3)CH_2$
und/oder $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2$ hat,

15

im Gemisch vorliegen.

Es wurde erfindungsgemäß gefunden, dass die vorstehenden Alkoxylat-Gemische
20 hervorragende Emulgatoreigenschaften zeigen und als nicht oder wenig schäumende
Netzmittel für harte Oberflächen eingesetzt werden können. Die Alkoxylate zeigen geringe
Kontaktwinkel bei der Benetzung harter Oberflächen und erlauben die Einstellung geringer
Grenzflächenspannungen in flüssigen Systemen.

25 Damit sind die Alkoxylat-Gemische der allgemeinen Formel (I) besonders vorteilhaft
einsetzbar, insbesondere als Emulgator, Schaumregulierer und als Netzmittel für harte
Oberflächen in Tensidformulierungen zur Reinigung harter Oberflächen, in
Feuchthaltemitteln, kosmetischen, pharmazeutischen und Pflanzenschutzformulierungen,
Lacken, Beschichtungsmitteln, Klebstoffen, Lederentfettungsmitteln, Formulierungen für
30 die Textilindustrie, Faserverarbeitung, Metallverarbeitung, Lebensmittelindustrie,
Wasserbehandlung, Papierindustrie, Fermentation, Mineralverarbeitung und in

Emulsionspolymerisationen. Auf die einzelnen Anwendungsgebiete wird nachfolgend noch näher eingegangen.

In der allgemeinen Formel (I) bedeutet n vorzugsweise eine Zahl im Bereich von 0 bis 30, insbesondere von 3 bis 12 m ist vorzugsweise eine Zahl im Bereich von 0 bis 8, insbesondere 1 bis 8, besonders bevorzugt 1 bis 5. B ist vorzugsweise Propylenoxy und/oder Butylenoxy.

In den erfindungsgemäßen Alkoxylaten können an den Alkoholrest anschließend zunächst Propylenoxy-Einheiten und daran anschließend Ethylenoxy-Einheiten vorliegen. Haben n und m einen Wert von mehr als 1, so liegen die entsprechenden Alkoxyreste vorzugsweise in Blockform vor. n und m bezeichnen dabei einen mittleren Wert, der sich als Durchschnitt für die Alkoxylate ergibt. Daher können n und m auch von ganzzahligen Werten abweichen. Bei der Alkoxylierung von Alkanolen wird im Allgemeinen eine Verteilung des Alkoxyierungsgrades erhalten, die in gewissem Umfang durch Einsatz unterschiedlicher Alkoxylierungskatalysatoren eingestellt werden kann. In den erfindungsgemäßen Alkoxylat-Gemischen können auch an den Alkoholrest anschließend zunächst Ethylenoxy-Einheiten und daran anschließend Propylenoxy-Einheiten vorliegen. Ferner können statistische Gemische von Ethylenoxid-Einheiten und Propylenoxid-Einheiten vorliegen. Auch 3- oder Mehrblockalkoxylierung und gemischte Alkoxylierung sind möglich. Es ist ferner auch möglich, dass nur Ethylenoxid-Einheiten A oder nur Einheiten B, insbesondere Propylenoxid-Einheiten, vorliegen. Durch die Auswahl geeigneter Mengen der Gruppen A und B kann das Eigenschaftsspektrum der erfindungsgemäßen Alkoxylat-Gemische je nach praktischen Erfordernissen angepasst werden. Besonders bevorzugt wird zunächst mit Propylenoxid, Butylenoxid, Pentenoxid oder Gemischen davon und anschließend mit Ethylenoxid umgesetzt. Ebenso ist es jedoch möglich, dass die Umsetzung mit Ethylenoxid alleine stattfindet.

Besonders bevorzugt bedeutet in der allgemeinen Formel (I) B Propylenoxy. n ist dann besonders bevorzugt eine Zahl von 1 bis 20 m ist besonders bevorzugt eine Zahl von 1 bis 8.

Die erfindungsgemäßen Alkoxyat-Gemische werden durch Alkoxylierung der zugrundeliegenden Alkohole $C_5H_{11}CH(C_3H_7)CH_2OH$ erhalten. Die Ausgangsalkohole können aus den einzelnen Komponenten gemischt werden, so dass sich das erfindungsgemäße Verhältnis ergibt. Sie können durch Aldolkondensation von Valeraldehyd und nachfolgende Hydrierung hergestellt werden. Die Herstellung von Valeraldehyd und den entsprechenden Isomeren erfolgt durch Hydroformylierung von Buten, wie beispielsweise in US 4,287,370; Beilstein E IV 1, 32 68, Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Band A1, Seiten 323 und 328 f beschrieben. Die nachfolgende Aldolkondensation ist beispielsweise beschrieben in US 5,434,313 und Römpp, Chemie Lexikon, 9. Auflage, Stichwort "Aldol-Addition" Seite 91. Die Hydrierung des Aldolkondensationsproduktes folgt allgemeinen Hydrierbedingungen.

Des weiteren kann 2-Propylheptanol durch Kondensation von 1-Pentanol (als Mischung der entsprechenden Methylbutanole-1) in Gegenwart von KOH bei erhöhten Temperaturen hergestellt werden, siehe z.B. Marcel Guerbet, C.R. Acad Sci Paris 128, 511, 1002 (1899). Des weiteren ist auf Römpp, Chemie Lexikon, 9. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, und die dort genannten Zitate sowie Tetrahedron, Vol. 23, Seiten 1723 bis 1733, hinzuweisen.

In der allgemeinen Formel (I) kann der Rest C_5H_{11} die Bedeutung $n-C_5H_{11}$, $C_2H_5CH(CH_3)CH_2$ oder $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2$ haben. Es handelt sich bei den Alkoxyaten um Gemische, wobei

70 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 85 bis 96 Gew.-% Alkoxyate A1 vorliegen, in denen C_5H_{11} die Bedeutung $n-C_5H_{11}$ hat, und 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 15 Gew.-% Alkoxyate A2, in denen C_5H_{11} die Bedeutung $C_2H_5CH(CH_3)CH_2$ und/oder $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2$ hat.

Der Rest C_3H_7 hat vorzugsweise die Bedeutung $n-C_3H_7$.

Vorzugsweise wird die Alkoxylierung durch starke Basen katalysiert, die zweckmäßigerweise in Form eines Alkalialkoholats, Alkalihydroxids oder

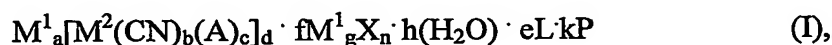
Erdalkalihydroxids, in der Regel in einer Menge von 0,1 bis 1 Gew.-% bezogen auf die Menge des Alkanols R^2-OH , zugesetzt werden, (vergl. G. Gee et al., J. Chem. Soc. (1961), S. 1345; B. Wojtech, Makromol. Chem. 66, (1966), S. 180).

- 5 Auch eine saure Katalyse der Additionsreaktion ist möglich. Neben Bronstedsäuren eignen sich auch Lewissäuren wie zum Beispiel $AlCl_3$ oder BF_3 Dietherat, BF_3 , $BF_3 \times H_3PO_4$, $SbCl_5 \times 2 H_2O$, Hydrotalcit (Vgl. P.H. Plesch, The Chemistry of Cationic Polymerization, Pergamon Press, New York (1963). Geeignet als Katalysator sind auch Doppelmetallcyanid (DMC) Verbindungen.

10

Als DMC-Verbindung können prinzipiell alle dem Fachmann bekannten geeigneten Verbindungen verwendet werden.

- Als Katalysator geeignete DMC-Verbindungen sind beispielsweise in der WO 99/16775
15 und der DE-A-101 17 273 beschrieben. Insbesondere sind für die Alkoxylierung Doppelmetallcyanid-Verbindung der allgemeinen Formel I als Katalysator geeignet:



20 in der

- M^1 mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Mo^{4+} , Mo^{6+} , Al^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Sr^{2+} , W^{4+} , W^{6+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , V^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} ,
25 Ba^{2+} , Cu^{2+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} , Eu^{3+} , Ti^{3+} , Ti^{4+} , Ag^+ , Rh^{2+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ru^{3+} ist,
- M^2 mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ir^{3+} ist,
- A und X unabhängig voneinander ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe,
30 bestehend aus Halogenid, Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat, Nitrat, Nitrosyl, Hydrogensulfat,

Phosphat, Dihydrogenphosphat, Hydrogenphosphat oder Hydrogencarbonat sind,

- 5 - L ein mit Wasser mischbarer Ligand ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Ethern, Polyethern, Estern, Polyestern, Polycarbonat, Harnstoffen, Amiden, primären, sekundären und tertiären Aminen, Liganden mit Pyridin-Stickstoff, Nitrilen, Sulfiden, Phosphiden, Phosphiten, Phosphanen, Phosphonaten und Phosphaten,
- 10 - k eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich Null ist, und
- P ein organischer Zusatzstoff ist,
- 15 - a, b, c, d, g und n so ausgewählt sind, dass die Elektroneutralität der Verbindung (I) gewährleistet ist, wobei $c = 0$ sein kann,
- e die Anzahl der Ligandenmoleküle eine gebrochenen oder ganze Zahl größer 0 oder 0 ist,
- 20 - f und h unabhängig voneinander eine gebrochene oder ganze Zahl größer 0 oder 0 sind.

Als organische Zusatzstoffe P sind zu nennen: Polyether, Polyester, Polycarbonate, Polyalkylenglykolsorbitanester, Polyalkylenglykolycidylether, Polyacrylamid, 25 Poly(acrylamid-co-acrylsäure), Polyacrylsäure, Poly(acrylamid-co-maleinsäure), Polyacrylnitril, Polyalkylacrylate, Polyalkylmethacrylate, Polyvinylmethylether, Polyvinylethylether, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Poly-N-vinylpyrrolidon, Poly(N-vinylpyrrolidon-co-acrylsäure), Polyvinylmethylketon, Poly(4-vinylphenol), Poly(acrylsäure-co-styrol), Oxazolinpolymere, Polyalkylenimine, Maleinsäure- und 30 Maleinsäureanhydridcopolymere, Hydroxyethylcellulose, Polyacetate, ionische oberflächen- und grenzflächenaktive Verbindungen, Gallensäure oder deren Salze, Ester oder Amide, Carbonsäureester mehrwertiger Alkohole und Glycoside.

Diese Katalysatoren können kristallin oder amorph sein. Für den Fall, dass k gleich null ist, sind kristalline Doppelmetallcyanid-Verbindungen bevorzugt. Im Fall, dass k größer null ist, sind sowohl kristalline, teilkristalline, als auch substantiell amorphe Katalysatoren
5 bevorzugt.

Von den modifizierten Katalysatoren gibt es verschiedene bevorzugte Ausführungsformen. Eine bevorzugte Ausführungsform sind Katalysatoren der Formel (I), bei denen k größer null ist. Der bevorzugte Katalysator enthält dann mindestens eine Doppelmetallcyanid-
10 Verbindung, mindestens einen organischen Liganden und mindestens einen organischen Zusatzstoff P.

Bei einer anderen bevorzugten Ausführungsform ist k gleich null, optional ist e auch gleich null und X ist ausschließlich ein Carboxylat, bevorzugt Formiat, Acetat und Propionat.
15 Derartige Katalysatoren sind in der WO 99/16775 beschrieben. Bei dieser Ausführungsform sind kristalline Doppelmetallcyanid-Katalysatoren bevorzugt. Ferner bevorzugt sind Doppelmetallcyanid-Katalysatoren, wie in der WO 00/74845 beschrieben, die kristallin und plättchenförmig sind.

Die Herstellung der modifizierten Katalysatoren erfolgt durch Vereinigung einer Metallsalz-Lösung mit einer Cyanometallat-Lösung, die optional sowohl einen organischen Liganden L als auch einen organischen Zusatzstoff P enthalten können. Anschließend werden der organische Ligand und optional der organische Zusatzstoff zugegeben. Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Katalysatorherstellung wird
20 zunächst eine inaktive Doppelmetallcyanid-Phase hergestellt und diese anschließend durch Umkristallisation in eine aktive Doppelmetallcyanidphase überführt, wie in der PCT/EP01/01893 beschrieben.

Bei einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Katalysatoren sind f , e und k
30 ungleich Null. Dabei handelt es sich um Doppelmetallcyanid-Katalysatoren, die einen mit Wasser mischbaren organischen Ligand (im allgemeinen in Mengen von 0,5 bis 30 Gew.%) und einen organischen Zusatzstoff (im allgemeinen in Mengen von 5 bis 80

Gew.%) enthalten wie in der WO 98/06312 beschrieben. Die Katalysatoren können entweder unter starkem Rühren (24000U/Min mit Turrax) oder unter Rühren hergestellt werden wie in der US 5,158,922 beschrieben.

- 5 Insbesondere als Katalysator geeignet sind für die Alkoxylierung Doppelmetallcyanid-Verbindungen, die Zink, Kobalt oder Eisen oder zwei davon enthalten. Besonders geeignet ist beispielsweise Berliner Blau.

- 10 Bevorzugt werden kristalline DMC-Verbindungen eingesetzt. In einer bevorzugten Ausführungsform wird eine kristalline DMC-Verbindung vom Zn-Co-Typ als Katalysator verwendet, der als weitere Metallsalzkomponente Zinkacetat enthält. Derartige Verbindungen kristallisieren in monokliner Struktur und weisen einen plättchenförmigen Habitus auf. Derartige Verbindungen werden beispielsweise in der WO 00/74845 oder der PCT/EP01/01893 beschrieben.

- 15 Als Katalysator geeignete DMC-Verbindungen können prinzipiell auf alle dem Fachmann bekannten Arten hergestellt werden. Beispielsweise können die DMC-Verbindungen durch direkte Fällung, „incipient wetness“-Methode, durch Herstellung einer Precursor-Phase und anschließende Umkristallisation hergestellt werden.

- 20 Die DMC-Verbindungen können als Pulver, Paste oder Suspension eingesetzt werden oder zu einem Formkörper verformt werden, in Formkörpern, Schäume oder ähnliches eingebracht werden oder auf Formkörper, Schäume oder ähnliches aufgebracht werden.

- 25 Die zur Alkoxylierung eingesetzte Katalysator-Konzentration, bezogen auf das Endmengengerüst ist typischerweise kleiner als 2000 ppm (d.h. mg Katalysator pro kg Produkt), bevorzugt kleiner als 1000 ppm, insbesondere kleiner als 500 ppm, besonders bevorzugt kleiner als 100 ppm, beispielsweise kleiner als 50 ppm oder 35 ppm, insbesondere bevorzugt kleiner als 25 ppm.

- 30 Die Additionsreaktion wird bei Temperaturen von 90 bis 240°C, vorzugsweise von 120 bis 180°C, im geschlossenen Gefäß ausgeführt. Das Alkylenoxid oder die Mischung

verschiedener Alkylenoxide wird der Mischung aus erfindungsgemäßen Alkanolgemisch und Alkali unter dem bei der gewählten Reaktionstemperatur herrschenden Dampfdruck des Alkylenoxidgemisches zugeführt. Gewünschtenfalls kann das Alkylenoxid mit bis zu etwa 30 bis 60 % mit einem Inertgas verdünnt werden. Dadurch wird eine zusätzliche
5 Sicherheit gegen explosionsartige Polyaddition des Alkylenoxids gegeben.

Wird ein Alkylenoxidgemisch eingesetzt, so werden Polyetherketten gebildet, in denen die verschiedenen Alkylenoxidbausteine praktisch statistisch verteilt sind. Variationen in der Verteilung der Bausteine längs der Polyetherkette ergeben sich aufgrund unterschiedlicher
10 Reaktionsgeschwindigkeiten der Komponenten und können auch willkürlich durch kontinuierliche Zufuhr einer Alkylenoxidsmischung programmgesteuerter Zusammensetzung erreicht werden. Werden die verschiedenen Alkylenoxide nacheinander zur Reaktion gebracht, so erhält man Polyetherketten mit blockartiger Verteilung der Alkylenoxid-Bausteine.

15 Die Länge der Polyetherketten schwankt innerhalb des Reaktionsprodukts statistisch um einen Mittelwert, der im Wesentlichen sich aus der Zusatzmenge ergebenden stöchiometrischen Wert.

20 Bevorzugte Alkoxyolat-Gemische der allgemeinen Formel (I) können erfindungsgemäß erhalten werden durch Umsetzung von Alkoholen der allgemeinen Formel $C_5H_{11}CH(C_3H_7)CH_2OH$ zuerst mit Propylenoxid und sodann mit Ethylenoxid unter Alkoxylierungsbedingungen oder nur mit Ethylenoxid. Geeignete Alkoxylierungsbedingungen sind vorstehend und in Nikolaus Schönfeldt,
25 Grenzflächenaktive Äthylenoxid-Addukte, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart 1984 beschrieben. In der Regel wird die Alkoxylierung in Gegenwart basischer Katalysatoren wie KOH in Substanz durchgeführt. Die Alkoxylierung kann jedoch auch unter Mitverwendung eines Lösungsmittels durchgeführt werden. Zur Herstellung dieser erfindungsgemäßen Alkoxyolat-Gemische werden die Alkohole zunächst mit einer
30 geeigneten Menge an Propylenoxid und sodann mit einer geeigneten Menge an Ethylenoxid umgesetzt oder nur mit Ethylenoxid. Dabei wird eine Polymerisation des

Alkylendioxyds in Gang gesetzt, bei der es zwangsläufig zu einer statistischen Verteilung von Homologen kommt, deren Mittelwert vorliegend mit n und m angegeben wird.

5 Durch die erfindungsgemäß bevorzugt zunächst durchgeführte Propoxylierung und erst nachfolgende Ethoxylierung kann der Gehalt an Restalkohol in den Alkoxylaten vermindert werden, da Propylenoxyd gleichmäßiger an die Alkoholkomponente addiert wird. Im Unterschied dazu reagiert Ethylenoxyd vorzugsweise mit Ethoxylaten, so dass bei einer anfänglichen Verwendung von Ethylenoxyd zur Umsetzung mit den Alkanolen
10 sowohl eine breite Homologenverteilung als auch ein hoher Gehalt an Restalkohol resultieren. Die Vermeidung von größeren Mengen an im Produkt vorliegendem Restalkohol ist insbesondere aus Geruchsgründen vorteilhaft. Die erfindungsgemäß eingesetzten Alkohol-Gemische haben in der Regel einen Eigengeruch, der durch die vollständige Alkoxylierung weitestgehend unterdrückt werden kann. Nach üblichen Verfahren erhaltene Alkoxylate weisen oftmals einen Eigengeruch auf, der für viele
15 Anwendungen störend ist.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass dieser Effekt bereits bei der Verwendung von geringen Mengen an Propylenoxyd auftritt, also erfindungsgemäß weniger als 1,5 Äquivalente, bezogen auf den eingesetzten Alkohol, insbesondere weniger als 1,2
20 Äquivalente, besonders bevorzugt weniger als 1 Äquivalent.

Die erfindungsgemäßen Alkoxylat-Gemische erfordern zum Absenken des Restalkohol-Gehaltes nur einen direkt an den Alkohol gebundenen Propylenoxyd(PO)-Block von sehr kurzer Länge. Dies ist insbesondere deshalb sehr vorteilhaft, weil die biologische
25 Abbaubarkeit des Produktes bei Verlängerung des PO-Blocks sinkt. Derartige Alkoxylat-Gemische ermöglichen somit maximale Freiheitsgrade bei der Wahl der Länge des PO-Blockes, wobei die Länge nach unten durch den steigenden Restalkoholgehalt und nach oben durch die Verschlechterung der biologischen Abbaubarkeit begrenzt ist. Dies ist besonders dann vorteilhaft, wenn auf den PO-Block nur ein kurzer Ethylenoxyd Block
30 folgt.

Daher ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung weiter bevorzugt, dass m eine ganze oder gebrochene Zahl mit $0 < m \leq 5$, beispielsweise $0 < m \leq 2$, bevorzugt $0 < m \leq 1,5$, besonders bevorzugt $0 < m \leq 1,2$, insbesondere $0 < m < 1$ ist.

- 5 Es ist erfindungsgemäß nicht notwendig, dass ein großer Restgehalt an Alkohol in den erfindungsgemäßen Alkoxylat-Gemischen vorliegt. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung weisen die Alkoxylat-Gemische einen verminderten Anteil an Alkoholen auf.

Die erfindungsgemäßen Alkoxylat-Gemische zeigen eine verbesserte Netzung auf harten
10 Oberflächen.

Das vorteilhafte Netzungsverhalten der erfindungsgemäßen Gemische kann beispielsweise durch Messungen des Kontaktwinkels auf Glas, Polyethylenoxid oder Stahl ermittelt werden. Aus dem verbesserten Netzungsverhalten folgt eine bessere Performance bei
15 insbesondere schnellen Reinigungsprozessen. Dies ist insofern überraschend, da durch die Kettenverlängerung des Ausgangsalkohols üblicherweise die dynamischen und netzenden Eigenschaften vermindert werden. Mit den erfindungsgemäßen Alkoxylat-Gemischen kann damit die Benetzungsgeschwindigkeit von wässrigen Formulierungen erhöht werden. Die erfindungsgemäßen Alkoxylat-Gemische können damit auch als Solubilisatoren eingesetzt
20 werden, die insbesondere das Netzvermögen von Netzhilfsmitteln auch in verdünnten Systemen nicht negativ, sondern positiv beeinflussen. Sie können zur Erhöhung der Löslichkeit von Netzhilfsmitteln in wässrigen Formulierungen eingesetzt werden, die nicht-ionische Tenside enthalten. Sie dienen insbesondere zur Erhöhung der Benetzungsgeschwindigkeit in wässrigen Netzmitteln.

25

Ferner dienen die erfindungsgemäßen Alkoxylat-Gemische zur Verminderung der Grenzflächenspannung, beispielsweise in wässrigen Tensidformulierungen. Die verminderte Grenzflächenspannung kann beispielsweise durch die Pendant-Drop-Methode bestimmt werden. Hieraus ergibt sich auch eine bessere Wirkung der erfindungsgemäßen
30 Alkoxylat-Gemische als Emulgator oder Co-Emulgator. Die erfindungsgemäßen Alkoxylat-Gemische können auch zur Verminderung der Grenzflächenspannung bei kurzen Zeiten von üblicherweise unter einer Sekunde bzw. zur Beschleunigung der

Einstellung der Grenzflächenspannung in wässrigen Tensidformulierungen eingesetzt werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch Reinigungs-, Netz-, Beschichtungs-, Klebe-,
5 Lederentfettungs-, Feuchthalte- oder Textilbehandlungsmittel oder kosmetische,
pharmazeutische oder Pflanzenschutzformulierungen, die mindestens ein wie vorstehend
definiertes Alkoxylat-Gemische der allgemeinen Formel (I) enthalten. Die Mittel enthalten
dabei vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-% der Alkoxylat-Gemische. Nachstehend werden
bevorzugte Einsatzgebiete der erfindungsgemäßen Alkoxylat-Gemische näher beschrieben.

10

Die erfindungsgemäßen Alkoxylat-Gemische werden vorzugsweise in den folgenden
Bereichen eingesetzt:

- Tensidformulierungen zur Reinigung harter Oberflächen: Geeignete
15 Tensidformulierungen, die mit den erfindungsgemäßen Alkoxylaten additiviert
werden können, sind beispielsweise in Formulating Detergents and Personal Care
Products von Louis Ho Tan Tai, AOCS Press, 2000 beschrieben.

Sie enthalten beispielsweise als weitere Komponenten Seife, anionische Tenside
20 wie LAS oder Paraffinsulfonate oder FAS oder FAES, Säure wie Phosphorsäure,
Amidosulfonsäure, Zitronensäure, Milchsäure, Essigsäure, andere organische und
anorganische Säuren, Lösungsmittel wie Ethylenglykol, Isopropanol,
Komplexbildner wie EDTA, NTA, MGDA, Phosphonate, Polymere wie
Polyacrylate, Copolymere Maleinsäure-Acrylsäure, Alkalispender wie Hydroxide,
25 Silicate, Carbonate, Parfümöle, Oxidationsmittel wie Perborate, Persäuren oder
Trichloroisocyanursäure, Na- oder K-Dichlorisocyanurate, Enzyme; siehe auch
Milton J. Rosen, Manilal Dahanayake, Industrial Utilization of Surfactants, AOCS
Press, 2000 und Nikolaus Schönfeldt, Grenzflächenaktive Ethylenoxidaddukte.
Hier sind auch Formulierungen für die anderen genannten Anwendungen im
30 Prinzip abgehandelt. Es kann sich um Haushaltsreiniger wie Allzweckreiniger,
Geschirrspülmittel für manuelles wie automatisches Geschirrspülen,
Metallentfettung, Industrielle Applikationen wie Reinigungsmittel für die

Nahrungsmittelindustrie Flaschenwäsche, etc. handeln. Es kann sich auch um Druckwalzen- und Druckplattenreinigungsmittel in der Druckindustrie handeln. Geeignete weitere Inhaltsstoffe sind dem Fachmann bekannt.

- 5 - Feuchthaltemittel, insbesondere für die Druckindustrie.
- Kosmetische, pharmazeutische und Pflanzenschutzformulierungen. Geeignete Pflanzenschutzformulierungen sind beispielsweise in der EP-A-0 050 228 beschrieben. Es können für Pflanzenschutzmittel übliche weitere Inhaltsstoffe
10 vorliegen.
- Lacke, Beschichtungsmittel, Farben, Pigmentpräparationen sowie Klebstoffe in der Lack- und Folienindustrie.
- 15 - Lederentfettungsmittel.
- Formulierungen für die Textilindustrie wie Egalisierungsmittel oder Formulierungen zur Garnreinigung.
- 20 - Faserverarbeitung und Hilfsmittel für die Papier- und Zellstoffindustrie.
- Metallverarbeitung wie Metallveredelung und Galvanobereich.
- Lebensmittelindustrie.
- 25 - Wasserbehandlung und Trinkwassergewinnung.
- Fermentation.
- 30 - Mineralverarbeitung und Staubkontrolle.
- Bauhilfsmittel.

- Emulsionspolymerisation und Herstellung von Dispersionen.
- Kühl- und Schmiermittel.

5

Solche Formulierungen enthalten üblicherweise Inhaltsstoffe wie Tenside, Gerüst-, Duft- und Farbstoffe, Komplexbildner, Polymere und andere Inhaltsstoffe. Typische Formulierungen sind beispielsweise in WO 01/32820 beschrieben. Weitere für unterschiedliche Anwendungen geeignete Inhaltsstoffe sind in EP-A-0 620 270, WO 10 95/27034, EP-A-0 681 865, EP-A-0 616 026, EP-A-0 616 028, DE-A-42 37 178 und US 5,340,495 und in Schönfeldt, s.o., beispielhaft beschrieben.

Allgemein können die erfindungsgemäßen Alkoxylat-Gemische in allen Bereichen eingesetzt werden, in denen die Wirkung von grenzflächenaktiven Stoffen notwendig ist.

15

Die erfindungsgemäßen Strukturen weisen eine gegenüber bekannten Strukturen, geringe Aquatoxizität und leichte biologische Abbaubarkeit auf, so dass sie für eine Vielzahl von Anwendungsgebieten vorteilhaft geeignet sind.

20 Im folgenden soll die vorliegende Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert werden.

BEISPIELE

25

Herstellbeispiel 1: DMC-Katalysator

In einem Rührkessel mit einem Volumen von 30 l, ausgestattet mit einem Propellerrührer, Tauchrohr für die Dosierung, pH-Sonde und Streulicht-Sonde, wurden 16000 g wässrige 30 Hexacyanocobaltsäure (Cobalt-Gehalt: 9 g/l) vorgelegt und unter Rühren auf 50°C erwärmt. Anschließend wurden unter Rühren mit einer Rührleistung von 0,4 W/l 9224 g

wässrige Zinkacetat-Dihydrat-Lösung (Zink-Gehalt: 2,6 Gew.-%), welche auf ebenfalls 50°C temperiert war, innerhalb von 15 Minuten zugefahren.

Zu dieser Fällsuspension wurden 351 g Pluronic® PE 6200 (BASF AG) zugesetzt und die
5 Mischung weitere 10 Minuten gerührt.

Anschließend wurden weitere 3690 g wässrige Zinkacetat-Dihydrat-Lösung (Zink-Gehalt: 2,6 Gew.-%) unter Rühren mit einer Rührenergie von 1 W/l innerhalb 5 Minuten zudosiert.

10 Die Suspension wurde zwei Stunden nachgerührt. Der pH-Wert fiel in dieser Zeit von 4,02 auf 3,27 und blieb dann konstant. Die so erhaltene Fällsuspension wurde anschließend abfiltriert und auf dem Filter mit dem 6-fachen Kuchenvolumen an Wasser gewaschen.

Der feuchte Filterkuchen wurde getrocknet und mittels Spalt-Rotor-Mühle in Tridekanol®
15 N dispergiert. Die dabei erhaltene Suspension hatte einen Multimetallcyanidgehalt von 5 Gew.-%.

Beispiel 1 (2-Propylheptanol + 5 EO, 25 ppm DMC)

20 474 g (3,0 Mol) 2-Propyl-Heptanol-1 (Isomerengemisch aus 87% 2-Propylheptanol-1, 11 % 2-Propyl-4-methylhexanol-1, < 1% 2-Propyl-5-methylhexanol-1) und 0,567 g einer 5%-igen Suspension von Doppelmetallcyanid in 2-Propylheptanol-Isomerengemisch (25 ppm bezogen auf das Produkt) als Katalysator wurden bei einer Temperatur von 80 °C und ca. 1 mbar entwässert, anschließend in einem 2l Druckautoklaven vorgelegt, dreimal mit
25 Stickstoff gespült und danach auf 120 °C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur wurden in 1,05 Stunden 660 g (15 Mol) Ethylenoxid kontinuierlich bei einem Druck von 0,1 bis 3,7 bar zudosiert (Druckrampe 6 bar/ 90 min). Nach vollständiger Oxidzugabe wurde bis zur Druckkonstanz nachreagieren lassen (20 Minuten), danach auf 80 °C abgekühlt, dreimal mit Stickstoff gespült und entleert. Das so erhaltene Produkt wurde bei 80 °C am
30 Rotationsverdampfer unter Vakuum (< 30 mbar) entgast (Reaktionsprodukt nicht filtriert).

Beispiel 2 (2-Propylheptanol + 3 EO, 25 ppm DMC)

Die Umsetzung wurde analog Beispiel 1 durchgeführt mit 474 g (3,0 Mol) 2-Propylheptanol-Isomerengemisch, 0,44 g Doppelmetallcyanid-Suspension und 397 g (9,0 Mol) Ethylenoxid.

Beispiel 3 (2-Propylheptanol + 8 EO, 25 ppm DMC)

Die Umsetzung wurde analog Beispiel 1 durchgeführt mit 474 g (3,0 Mol) 2-Propylheptanol-Isomerengemisch, 0,77 g Doppelmetallcyanid-Suspension und 1060 g (24,0 Mol) Ethylenoxid.

Herstellbeispiel 2: Synthese von Ethoxylaten des 2-Propylheptanols mittels KOH-Katalyse

2-Propylheptanol und KOH (fein gepulvert) wurden vermischt und bei 80°C und 40 mbar über 1 Stunde entwässert. Das Reaktionsprodukt wurde in einen Autoklaven gegeben, der Autoklav 2 mal mit Stickstoff inertisiert und dann auf 120°C erwärmt. Innerhalb von 15 Minuten wurde Ethylenoxid bis zu einem Maximaldruck von 1 bar zudosiert. Man hielt 5 min bei diesem Druck, steigerte den Druck dann durch Zugabe von Ethylenoxid innerhalb 60 min auf 3 bar, hält 5 Stunden bei diesem Druck und steigerte schließlich den Druck bis auf 6 bar. Bei der letzten Dosierung wurde nur soviel Ethylenoxid zugegeben, bis die gewünschte Menge Ethylenoxid erreicht war. Der Druck wurde dann durch Zudosierung von Stickstoff bei 6 bar gehalten. Nach weiteren 10 Stunden Reaktionszeit wurde auf 80 °C abkühlen gelassen, und der Reaktionsaustrag ausgefüllt. Am Rotationsverdampfer wurden flüchtige Anteile bei 30 mbar und 80°C entfernt.

Beispiel 4 (2-Propylheptanol + 3 EO, KOH katalysiert)

Die Synthese erfolgte analog Herstellbeispiel 2. Es wurden 474 g 2-Propylheptanol (3,0 mol), 397 g Ethylenoxid (9,0 mol) und 1,8 g KOH verwendet.

a) Als Startalkohol wurde reines 2-PH, hergestellt durch Destillation des techn. Gemisches, mit einer Reinheit von grösser 99 % eingesetzt. Das Produkt wies folgende Eigenschaften auf:

- 5 Netzung auf textilen Oberflächen (EN 1772): 13 sec (23 °C, 1 g/l in 2 g Soda/l)
Schäumvermögen (EN 12728): ca. 20 ml (40 °C; 2 g/l; 1,8 mmol
Ca²⁺-Ionen, nach 30 sec)
Oberflächenspannung (DIN 53914): ca. 26,8 mN/m (1 g/l; 23 °C)
Ethoxilierungsgrad lt. OHZ: 3,1 mol EO

10

b) Als Startalkohol wurde 2-Propylheptanol, techn. Qualität mit ca. 90 % 2-Ph und ca. 10 % 4-Methyl-2-Propylhexanol eingesetzt. Das Produkt wies folgende Eigenschaften auf:

- Netzung auf textilen Oberflächen (EN 1772): 12 sec (23 °C, 1 g/l in 2 g Soda/l)
15 Schäumvermögen (EN 12728): ca. 20 ml (40 °C; 2 g/l; 1,8 mmol
Ca²⁺-Ionen, nach 30 sec)
Oberflächenspannung (DIN 53914): ca. 27,2 mN/m (1 g/l; 23 °C)
Ethoxilierungsgrad lt. OHZ: 2,8 mol EO

20 Beispiel 5 (2-Propylheptanol + 5 EO, KOH katalysiert)

Die Synthese erfolgte analog Herstellbeispiel 2. Es wurden 474 g 2-Propylheptanol (3,0 mol), 661 g Ethylenoxid (15,0 mol) und 2,3 g KOH verwendet.

- 25 a) Als Startalkohol wurde reines 2-PH, hergestellt durch Destillation des techn. Gemisches, mit einer Reinheit von grösser 99 % eingesetzt. Das Produkt wies folgende Eigenschaften auf:

- Netzung auf textilen Oberflächen (EN 1772): 10 sec (23 °C, 1 g/l in 2 g Soda/l)
30 Schäumvermögen (EN 12728): 25 ml (40 °C; 2 g/l; 1,8 mmol Ca²⁺-
Ionen, nach 30 sec)
Oberflächenspannung (DIN 53914): ca. 27,1 mN/m (1 g/l; 23 °C)

Ethoxilierungsgrad lt. OHZ: 5,2 mol EO

b) Als Startalkohol wurde 2-Propylheptanol, techn. Qualität mit ca. 90 % 2-Ph und ca. 10 % 4-Methyl-2-Propylhexanol eingesetzt. Das Produkt wies folgende Eigenschaften auf:

5

Netzung auf textilen Oberflächen (EN 1772): 9 sec (23 °C, 1 g/l in 2 g Soda/l)

Schäumvermögen (EN 12728): 30 ml (40 °C; 2 g/l; 1,8 mmol Ca²⁺-Ionen, nach 30 sec)

Oberflächenspannung (DIN 53914): ca. 26,3 mN/m (1 g/l; 23 °C)

10 Ethoxilierungsgrad lt. OHZ: 4,6 mol EO

Beispiel 6 (2-Propylheptanol + 7 EO, KOH katalysiert)

15 Die Synthese erfolgte analog Herstellbeispiel 2. Es wurden 474 g 2-Propylheptanol (3,0 mol), 925 g Ethylenoxid (21,0 mol) und 2,8 g KOH verwendet.

a) Als Startalkohol wurde reines 2-PH, hergestellt durch Destillation des techn. Gemisches, mit einer Reinheit von grösser 99 % eingesetzt. Das Produkt wies folgende Eigenschaften auf:

20

Netzung auf textilen Oberflächen (EN 1772): 14 sec (23 °C, 1 g/l in 2 g Soda/l)

Schäumvermögen (EN 12728): 330 ml (40 °C; 2 g/l; 1,8 mmol Ca²⁺-Ionen, nach 30 sec)

Oberflächenspannung (DIN 53914): ca. 27,8 mN/m (1 g/l; 23 °C)

25 Ethoxilierungsgrad lt. OHZ: 7,4 mol EO

b) Als Startalkohol wurde 2-Propylheptanol, techn. Qualität mit ca. 90 % 2-Ph und ca. 10 % 4-Methyl-2-Propylhexanol eingesetzt. Das Produkt wies folgende Eigenschaften auf:

30 Netzung auf textilen Oberflächen (EN 1772): 13 sec (23 °C, 1 g/l in 2 g Soda/l)

Schäumvermögen (EN 12728): 350 ml (40 °C; 2 g/l; 1,8 mmol Ca²⁺-Ionen, nach 30 sec)

Oberflächenspannung (DIN 53914): ca. 27,1 mN/m (1 g/l; 23 °C)
Ethoxilierungsgrad lt. OHZ: 7,1 mol EO

Beispiel 7 (2-Propylheptanol + 10 EO, KOH katalysiert)

5

Die Synthese erfolgte analog Herstellbeispiel 2. Es wurden 474 g 2-Propylheptanol (3,0 mol), 1.322 g Ethylenoxid (30,0 mol) und 3,6 g KOH verwendet.

10 a) Als Startalkohol wurde reines 2-PH, hergestellt durch Destillation des techn. Gemisches, mit einer Reinheit von grösser 99 % eingesetzt. Das Produkt wies folgende Eigenschaften auf:

Netzung auf textilen Oberflächen (EN 1772): 47 sec (23 °C, 1 g/l in 2 g Soda/l)
Schäumvermögen (EN 12728): 380 ml (40 °C; 2 g/l; 1,8 mmol Ca²⁺-

15 Ionen, nach 30 sec)

Oberflächenspannung (DIN 53914): 30,5 mN/m (1 g/l; 23 °C)
Ethoxilierungsgrad lt. OHZ: 10,4 mol EO

20 b) Als Startalkohol wurde 2-Propylheptanol, techn. Qualität mit ca. 90 % 2-Ph und ca. 10 % 4-Methyl-2-Propylhexanol eingesetzt. Das Produkt wies folgende Eigenschaften auf:

Netzung auf textilen Oberflächen (EN 1772): 40 sec (23 °C, 1 g/l in 2 g Soda/l)
Schäumvermögen (EN 12728): 370 ml (40 °C; 2 g/l; 1,8 mmol Ca²⁺-
Ionen, nach 30 sec)

25 Oberflächenspannung (DIN 53914): ca. 30,7 mN/m (1 g/l; 23 °C)
Ethoxilierungsgrad lt. OHZ: 10,2 mol EO

Die physikochemischen Eigenschaften und Tests auf Netzung, Schaum etc. zeigen also vergleichbare Performance, unabhängig davon ob mit technischer oder isomerenreiner
30 Qualität hergestellt.

Beispiel 8: Alkoxylierung mit EO mit DMC-Katalysator8.1 2-Propylheptanol + 3 EO

- 5 316 g (2,0 Mol) 2-Propyl-Heptanol-1 (Isomerengemisch aus 87% 2-Propylheptanol-1, 11% 2-Propyl-4-methylhexanol-1, <1% 2-Propyl-5-methylhexanol-1) und 35 ppm Doppelmetallcyanid-Katalysator (bezogen auf das Produkt) wurden bei einer Temperatur von 100 °C und ca. 20 mbar für zwei Stunden in einem Druckautoklaven entwässert. Anschließend wurde dreimal mit Stickstoff gespült und danach auf 140 °C erhitzt. Nach
- 10 Erreichen der Temperatur wurden unter Rühren insgesamt 264 g (6,0 Mol) Ethylenoxid zudosiert. Nach beendeter Ethylenoxid-Dosierung rührte man noch 1 h bei 140 °C, spülte dreimal mit Stickstoff, evakuierte dann zum Entgasen auf 20 mbar, kühlte danach auf 80 °C ab, und entleerte den Reaktor. Das Reaktionsprodukt wurde nicht filtriert.

- 15 Restalkoholgehalt (2-Propyl-heptanol-1): 9,6%

8.2 2-Propylheptanol + 4 EO

- Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 8.1. Allerdings gab man 8,0 Mol Ethylenoxid statt
- 20 6,0 Mol zu.

Restalkoholgehalt (2-Propyl-heptanol-1): 5,8%

8.3 2-Propylheptanol + 5 EO

- 25 Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 8.1. Allerdings gab man 10,0 Mol Ethylenoxid statt 6,0 Mol zu.

Restalkoholgehalt (2-Propyl-heptanol-1): 2,7%

8.4 2-Propylheptanol + 6 EO

Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 8.1. Allerdings gab man 12,0 Mol Ethylenoxid statt 6,0 Mol zu.

5

Restalkoholgehalt (2-Propyl-heptanol-1): 1,4%

8.5 2-Propylheptanol + 7 EO

10 Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 8.1. Allerdings gab man 14,0 Mol Ethylenoxid statt 6,0 Mol zu.

Restalkoholgehalt (2-Propyl-heptanol-1): 0,8%

8.6 2-Propylheptanol + 8 EO

15

Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 8.1. Allerdings gab man 16,0 Mol Ethylenoxid statt 6,0 Mol zu.

Restalkoholgehalt (2-Propyl-heptanol-1): 0,3%

20

8.7 2-Propylheptanol + 10 EO

Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 8.1. Allerdings gab man 20,0 Mol Ethylenoxid statt 6,0 Mol zu.

25

Restalkoholgehalt (2-Propyl-heptanol-1): 0,2%

8.8 2-Propylheptanol + 14 EO

30 Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 8.1. Allerdings gab man 28,0 Mol Ethylenoxid statt 6,0 Mol zu.

Restalkoholgehalt (2-Propyl-heptanol-1): 0,1%

Beispiel 9: Alkoxylierung mit PO mit DMC-Katalysator

5 9.1 2-Propylheptanol + 0,8 PO

316 g (2,0 Mol) 2-Propyl-Heptanol-1 (Isomerengemisch aus 87% 2-Propylheptanol-1, 11% 2-Propyl-4-methylhexanol-1, <1% 2-Propyl-5-methylhexanol-1) und 35 ppm Doppelmetallcyanid-Katalysator (bezogen auf das Produkt) wurden bei einer Temperatur
10 von 100 °C und ca. 20 mbar für zwei Stunden in einem Druckautoklaven entwässert. Anschließend wurde dreimal mit Stickstoff gespült und danach auf 140 °C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur wurden unter Rühren insgesamt 93 g (1,6 Mol) Propylenoxid bei 140 °C zudosiert. Nach Ende der PO-Dosierung rührte man noch 15 Minuten bei 140 °C, spülte dreimal mit Stickstoff, evakuierte dann zum Entgasen auf 20 mbar, kühlte danach
15 auf 80 °C ab, und entleerte den Reaktor.

Restalkoholgehalt (2-Propyl-heptanol-1): 28,6%

20 9.2 2-Propylheptanol + 1,0 PO

Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 9.1. Allerdings gab man 2,0 Mol Propylenoxid statt 1,6 Mol zu und arbeitete bei einer Reaktionstemperatur von 140 °C.

Restalkoholgehalt (2-Propyl-heptanol-1): 24,2%

25

9.3 2-Propylheptanol + 1,20 PO

Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 9.1. Allerdings gab man 2,4 Mol Propylenoxid statt 1,6 Mol zu und arbeitete bei einer Reaktionstemperatur von 160 °C.

30

Restalkoholgehalt (2-Propyl-heptanol-1): 20,0%

9.4 2-Propylheptanol + 1,20 PO

Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 9.1. Allerdings gab man 2,4 Mol Propylenoxid statt 1,6 Mol zu und arbeitete bei einer Reaktionstemperatur von 140 °C.

5

Restalkoholgehalt (2-Propyl-heptanol-1): 19,8%

9.5 2-Propylheptanol + 1,23 PO

10 Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 9.1. Allerdings gab man 2,46 Mol Propylenoxid statt 1,6 Mol zu und arbeitete bei einer Reaktionstemperatur von 120 °C.

Restalkoholgehalt (2-Propyl-heptanol-1): 20,8%

15 9.6 2-Propylheptanol + 1,28 PO

Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 9.1. Allerdings gab man 2,56 Mol Propylenoxid statt 1,6 Mol zu und arbeitete bei einer Reaktionstemperatur von 140 °C.

20 Restalkoholgehalt (2-Propyl-heptanol-1): 17,7%

9.7 2-Propylheptanol + 1,30 PO

Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 9.1. Allerdings gab man 2,6 Mol Propylenoxid statt 1,6 Mol zu und arbeitete bei einer Reaktionstemperatur von 140 °C.

25

Restalkoholgehalt (2-Propyl-heptanol-1): 17,6%

9.8 2-Propylheptanol + 1,40 PO

30

Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 9.1. Allerdings gab man 2,8 Mol Propylenoxid statt 1,6 Mol zu und arbeitete bei einer Reaktionstemperatur von 140 °C.

Restalkoholgehalt (2-Propyl-heptanol-1): 15,8%

9.9 2-Propylheptanol + 1,44 PO

5

Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 9.1. Allerdings gab man 2,88 Mol Propylenoxid statt 1,6 Mol zu und arbeitete bei einer Reaktionstemperatur von 140 °C.

Restalkoholgehalt (2-Propyl-heptanol-1): 14,8%

10

9.10 2-Propylheptanol + 1,51 PO

Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 9.1. Allerdings gab man 3,02 Mol Propylenoxid statt 1,6 Mol zu und arbeitete bei einer Reaktionstemperatur von 120 °C.

15

Restalkoholgehalt (2-Propyl-heptanol-1): 15,0%

9.11 2-Propylheptanol + 1,63 PO

20 Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 9.1. Allerdings gab man 3,26 Mol Propylenoxid statt 1,6 Mol zu und arbeitete bei einer Reaktionstemperatur von 160 °C.

Restalkoholgehalt (2-Propyl-heptanol-1): 10,1%

25 9.12 2-Propylheptanol + 1,71 PO

Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 9.1. Allerdings gab man 3,42 Mol Propylenoxid statt 1,6 Mol zu und arbeitete bei einer Reaktionstemperatur von 120 °C.

30 Restalkoholgehalt (2-Propyl-heptanol-1): 10,7%

Beispiel 10: Alkoxylierung mit PO und EO mit DMC-Katalysator10.1 2-Propylheptanol + 0,8 PO + 3 EO

5 316 g (2,0 Mol) 2-Propyl-Heptanol-1 (Isomerengemisch aus 87% 2-Propylheptanol-1, 11% 2-Propyl-4-methylhexanol-1, <1% 2-Propyl-5-methylhexanol-1) und 35 ppm Doppelmetallcyanid-Katalysator (bezogen auf das Produkt) wurden bei einer Temperatur von 100 °C und ca. 20 mbar für zwei Stunden in einem Druckautoklaven entwässert. Anschließend wurde dreimal mit Stickstoff gespült und danach auf 140 °C erhitzt. Nach
10 Erreichen der Temperatur wurden unter Rühren insgesamt 93 g (1,6 Mol) Propylenoxid bei 140 °C zudosiert. Nach Ende der PO-Dosierung rührte man noch 15 Minuten bei 140 °C und begann dann mit der Dosierung von insgesamt 264 g (6,0 Mol) Ethylenoxid. Nach beendeter Ethylenoxid-Dosierung rührte man noch 1 h bei 140 °C, spülte dreimal mit Stickstoff, evakuierte dann zum Entgasen auf 20 mbar, kühlte danach auf 80 °C ab, und
15 entleerte den Reaktor. Das Reaktionsprodukt wurde nicht filtriert.

Restalkoholgehalt (2-Propyl-heptanol-1): 1,9%

10.2 2-Propylheptanol + 1,0 PO + 3 EO

20

Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 10.1. Allerdings gab man 2,0 Mol Propylenoxid und 6,0 Mol Ethylenoxid zu.

Restalkoholgehalt (2-Propyl-heptanol-1): 1,3%

25

10.3 2-Propylheptanol + 1,2 PO + 3 EO

Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 10.1. Allerdings gab man 2,4 Mol Propylenoxid und 6,0 Mol Ethylenoxid zu.

30

Restalkoholgehalt (2-Propyl-heptanol-1): 0,9%

10.4 2-Propylheptanol + 0,8 PO + 4 EO

Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 10.1. Allerdings gab man 1,6 Mol Propylenoxid und 8,0 Mol Ethylenoxid zu.

5

Restalkoholgehalt (2-Propyl-heptanol-1): 1,0%

10.5 2-Propylheptanol + 1,0 PO + 4 EO

10 Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 10.1. Allerdings gab man 2,0 Mol Propylenoxid und 8,0 Mol Ethylenoxid zu.

Restalkoholgehalt (2-Propyl-heptanol-1): 0,7%

15 10.6 2-Propylheptanol + 1,3 PO + 4 EO

Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 10.1. Allerdings gab man 2,6 Mol Propylenoxid und 8,0 Mol Ethylenoxid zu.

20 Restalkoholgehalt (2-Propyl-heptanol-1): 0,5%

10.7 2-Propylheptanol + 0,6 PO + 5 EO

25 Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 10.1. Allerdings gab man 1,2 Mol Propylenoxid und 10,0 Mol Ethylenoxid zu.

Restalkoholgehalt (2-Propyl-heptanol-1): 0,8%

10.8 2-Propylheptanol + 1,2 PO + 5 EO

30

Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 10.1. Allerdings gab man 2,4 Mol Propylenoxid und 10,0 Mol Ethylenoxid zu.

Restalkoholgehalt (2-Propyl-heptanol-1): 0,14%

10.9 2-Propylheptanol + 1,0 PO + 6 EO

5

Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 10.1. Allerdings gab man 2,0 Mol Propylenoxid und 12,0 Mol Ethylenoxid zu.

Restalkoholgehalt (2-Propyl-heptanol-1): 0,12%

10

10.10 2-Propylheptanol + 1,2 PO + 6 EO

Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 10.1. Allerdings gab man 2,4 Mol Propylenoxid und 12,0 Mol Ethylenoxid zu.

15

Restalkoholgehalt (2-Propyl-heptanol-1): 0,09%

10.11 2-Propylheptanol + 1,3 PO + 6 EO

20 Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 10.1. Allerdings gab man 2,6 Mol Propylenoxid und 12,0 Mol Ethylenoxid zu.

Restalkoholgehalt (2-Propyl-heptanol-1): 0,06%

25 10.12 2-Propylheptanol + 1,2 PO + 7 EO

Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 10.1. Allerdings gab man 2,4 Mol Propylenoxid und 14,0 Mol Ethylenoxid zu.

30 Restalkoholgehalt (2-Propyl-heptanol-1): 0,03%

10.13 2-Propylheptanol + 1,3 PO + 8 EO

Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 10.1. Allerdings gab man 2,6 Mol Propylenoxid und 16,0 Mol Ethylenoxid zu.

5

Restalkoholgehalt (2-Propyl-heptanol-1): 0,02%

10.14 2-Propylheptanol + 1,0 PO + 10 EO

10 Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 10.1. Allerdings gab man 2,0 Mol Propylenoxid und 20,0 Mol Ethylenoxid zu.

Restalkoholgehalt (2-Propyl-heptanol-1): 0,01%

15 10.15 2-Propylheptanol + 1,0 PO + 14 EO

Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 10.1. Allerdings gab man 2,0 Mol Propylenoxid und 28,0 Mol Ethylenoxid zu.

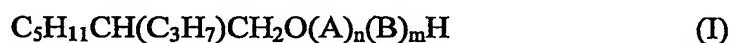
20 Restalkoholgehalt (2-Propyl-heptanol-1): 0,01%

Ein Vergleich der jeweils aus Beispiel 8 und 9 rechnerisch ermittelten Werte für den Restalkoholgehalt eines Produkts enthaltend PO und EO mit den experimentell für Beispiel 10 ermittelten Werten zeigt deutlich, dass die anfängliche Propoxylierung und anschließende Ethoxylierung im Vergleich zum theoretisch erwarteten Wert zu einem deutlich verminderten Restalkoholgehalt führt.

25

Patentansprüche

1. Alkoxylat-Gemische, enthaltend Alkoxylate der allgemeinen Formel (I)



mit der Bedeutung

A Ethylenoxy

B C₃₋₁₀-Alkylenoxy oder Gemische davon,

wobei Gruppen A und B statistisch verteilt, alternierend oder in Form zweier oder mehrerer Blöcke in beliebiger Reihenfolge vorliegen können,

n Zahl von 0 bis 30,

m Zahl von 0 bis 20

n + m mindestens 1

wobei

70 bis 99 Gew.-% Alkoxylate A1, in denen C₅H₁₁ die Bedeutung n-C₅H₁₁ hat, und

1 bis 30 Gew.-% Alkoxylate A2, in denen C₅H₁₁ die Bedeutung C₂H₅CH(CH₃)CH₂ und/oder CH₃CH(CH₃)CH₂CH₂ hat,

im Gemisch vorliegen.

2. Alkoxylat-Gemische nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass C₃H₇ die Bedeutung n-C₃H₇ hat.

3. Alkoxylat-Gemische nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in der allgemeinen Formel (I) B Propylenoxy bedeutet, n eine Zahl von 1 bis 20 ist und m eine Zahl von 1 bis 8 ist.
- 5 4. Alkoxylat-Gemische nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass 85 bis 96 Gew.-% Alkoxyate A1 und 4 bis 15 Gew.-% Alkoxyate A2 vorliegen.
- 10 5. Verfahren zur Herstellung von Alkoxylat-Gemischen nach einem der Ansprüche 1 bis 4 durch Umsetzung des Alkoholgemisches mit C₂₋₅-Alkylenoxiden unter Alkoxylierungsbedingungen, wobei die Alkoxylierung in Gegenwart einer Doppelmetallcyanid-Verbindung als Katalysator erfolgen kann.
- 15 6. Verwendung von Alkoxylat-Gemischen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 als Emulgator, Schaumregulierer und als Netzmittel für harte Oberflächen.
- 20 7. Verwendung nach Anspruch 6 in Waschmitteln, Tensidformulierungen zur Reinigung harter Oberflächen, Feuchthaltemitteln, kosmetischen, pharmazeutischen und Pflanzenschutzformulierungen, Lacken, Beschichtungsmitteln, Klebstoffen, Lederentfettungsmitteln, Formulierungen für die Textilindustrie, Faserverarbeitung, Metallverarbeitung, Lebensmittelindustrie, Wasserbehandlung, Papierindustrie, Fermentation oder Mineralverarbeitung und in Emulsionspolymerisationen.
- 25 8. Wasch-, Reinigungs-, Netz-, Beschichtungs-, Klebe-, Lederentfettungs-, Feuchthalte- oder Textilbehandlungsmittel oder kosmetische, pharmazeutische oder Pflanzenschutzformulierung, enthaltend Alkoxylat-Gemischen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/04335

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C43/11 C11D1/722

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 94 11331 A (BEROL NOBEL AB ;DAHLGREN LENNART (SE); BERGSTROEM KARIN (SE)) 26 May 1994 (1994-05-26) cited in the application the whole document -----	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 July 2003

Date of mailing of the international search report

23/07/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Goetz, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/04335

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9411331	A	SE 501132 C2	21-11-1994
		AT 153327 T	15-06-1997
		AT 153328 T	15-06-1997
		CA 2148706 A1	26-05-1994
		DE 69310925 D1	26-06-1997
		DE 69310925 T2	28-08-1997
		DE 69310926 D1	26-06-1997
		DE 69310926 T2	28-08-1997
		EP 0669906 A1	06-09-1995
		EP 0669907 A1	06-09-1995
		ES 2104333 T3	01-10-1997
		ES 2105602 T3	16-10-1997
		FI 952430 A	18-05-1995
		FI 952431 A	18-05-1995
		JP 8502992 T	02-04-1996
		JP 8502993 T	02-04-1996
		NO 951961 A	18-05-1995
		NO 951962 A	18-05-1995
		SE 9203478 A	20-05-1994
		WO 9411330 A1	26-05-1994
		US 5608118 A	04-03-1997
		US 5661121 A	26-08-1997

INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/04335

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C43/11 C11D1/722

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 94 11331 A (BEROL NOBEL AB ;DAHLGREN LENNART (SE); BERGSTROEM KARIN (SE)) 26. Mai 1994 (1994-05-26) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-8



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. Juli 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23/07/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Goetz, G

INTERNATIONALE RESEARCH REPORT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/04335

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9411331 A		SE 501132 C2	21-11-1994
		AT 153327 T	15-06-1997
		AT 153328 T	15-06-1997
		CA 2148706 A1	26-05-1994
		DE 69310925 D1	26-06-1997
		DE 69310925 T2	28-08-1997
		DE 69310926 D1	26-06-1997
		DE 69310926 T2	28-08-1997
		EP 0669906 A1	06-09-1995
		EP 0669907 A1	06-09-1995
		ES 2104333 T3	01-10-1997
		ES 2105602 T3	16-10-1997
		FI 952430 A	18-05-1995
		FI 952431 A	18-05-1995
		JP 8502992 T	02-04-1996
		JP 8502993 T	02-04-1996
		NO 951961 A	18-05-1995
		NO 951962 A	18-05-1995
		SE 9203478 A	20-05-1994
		WO 9411330 A1	26-05-1994
		US 5608118 A	04-03-1997
		US 5661121 A	26-08-1997